

(51)

Int. Cl. 2:

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 141/04

C 11 D 1/14

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 26 51 925 A 1

(11)
(21)
(22)
(23)

Offenlegungsschrift 26 51 925

Aktenzeichen: P 26 51 925.5
Anmeldestag: 13. 11. 76
Offenlegungstag: 18. 5. 78

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(54)

Bezeichnung: 1-Methoxyalkylsulfate-2, ihre Herstellung und Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln

(71)

Anmelder: Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf

(72)

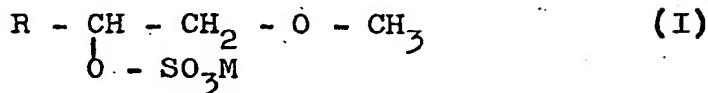
Erfinder: Bischoff, Martin, Dipl.-Chem. Dr., 4650 Gelsenkirchen;
Baumann, Horst, Dipl.-Ing. Dr.; Andree, Hans, Dipl.-Chem. Dr.;
5672 Leichlingen; Sung, Eric, Dipl.-Chem. Dr., 4019 Monheim.

BEST AVAILABLE COPY

2651925

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verbindungen der Formel



in der R für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und M für Na, K, NH₄ oder ein Kation einer organischen Ammonium-base stehen.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,2-Epoxyalkane der Formel I



in der R für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit Methanol umgesetzt und die erhaltenen Ätheralkohole der Formel



in der R für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, mit starken Sulfatierungsmitteln, die in Mengen von 1 bis 1,3 Mol, bezogen auf 1 Mol sulfatierbare Substanz angewendet werden, bei 10 bis 50°C sulfatiert und anschließend neutralisiert.

3. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 in Wasch- und Reinigungsmitteln mit einem Gehalt an Gerüstsubstanzen, welche die Kalkhärte des Wassers bzw. Metallionen komplex zu binden vermögen.

809820/0359

4000 Düsseldorf, den 11.11.1976
Henkelstr. 67

Henkel & Cie GmbH
Patentabteilung
Dr. Gla/B
2651925

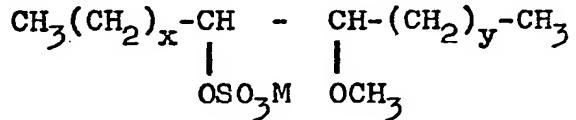
2

P a t e n t a n m e l d u n g

D 4991

"1-Methoxyalkylsulfate-2, ihre Herstellung und Verwendung
in Wasch- und Reinigungsmitteln"

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 1 910 765 sind Waschaktivsubstanzen bekannt, die aus innenständigen Epoxiden bzw. den davon abgeleiteten, innenständigen vicinalen Diolen unter Einführung löslich machender Gruppen erhalten werden. Unter anderem werden auch die von diesen Diolen bzw. Epoxiden abgeleiteten innenständigen, vicinalen Methoxysulfate der allgemeinen Formel



mit x und $y = 0 - 26$ und $x + y = 0 - 26$, vorzugsweise 8 - 20 und M = Kation genannt. Es handelt sich dabei um Isomerengemische, die jedoch weniger als 2 % an endständigen Isomeren aufweisen sollen. Es läßt sich zeigen, daß das Wasch- und Reinigungsvermögen dieser Verbindungen mit innenständiger Sulfat- und Methoxygruppe unbefriedigend ist.

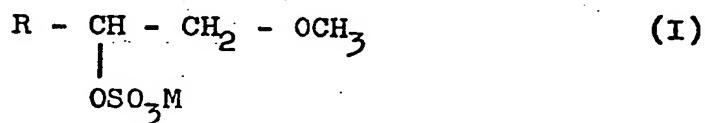
3

2651925

Die Verwendung von vicinalen Methoxyalkylsulfaten entsprechend der vorstehenden Formel in phosphatfreien, Natriumsilikat als Gerüststoff enthaltenden Waschmitteln ist ferner aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 242 093 bekannt. Näheres über die Struktur und die Isomerenverteilung der verwendeten Äthersulfate ist dieser Literaturstelle ebenfalls nicht zu entnehmen.

Es wurde nun gefunden, daß sich 1-Methoxyalkylsulfate-2 durch eine hohe Waschkraft, insbesondere gegenüber Textilien aus Wolle und Synthesefasern, auszeichnen, wobei ihre Wirkung die der innenständigen, vicinalen Methoxysulfate erheblich übertrifft.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel



in der R für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und M für Na, K, NH_4 oder ein Kation einer organischen Ammoniumbase stehen.

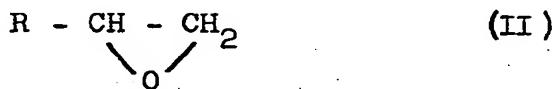
4

2651925

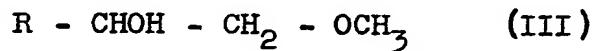
Vorzugsweise steht R für einen geradkettigen Alkylrest.
 Die Zahl der Kohlenstoffatome beträgt vorzugsweise 10 bis 18. Von besonderem praktischem Interesse sind die Natriumsalze der Verbindungen.

Die 1-Methoxyalkylsulfate-2 der Formel I können aus 1,2-Epoxyalkanen durch Umsetzung mit Methanol in Gegenwart von basischen Katalysatoren und Sulfatieren der erhaltenen 1-Methoxyalkanole-2 mit starken Sulfatierungsmitteln hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von 1-Methoxyalkylsulfaten-2 der Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 1,2-Epoxyalkane der Formel



in der R die für die Formel I angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit Methanol umgesetzt und die erhaltenen Ätheralkohole der Formel



in der R die für die Formel I angegebene Bedeutung hat, mit starken Sulfatierungsmitteln, die in Mengen von 1 bis 1,3 Mol, bezogen auf 1 Mol sulfatierbare Substanz, angewendet werden, bei 10 bis 50°C sulfatiert und anschließend neutralisiert.

Die als Ausgangsmaterial zu verwendenden 1,2-Epoxyalkane der Formel II sind über aliphatische Olefine mit endständiger Doppelbindung und 8 bis 20 Kohlenstoffatomen zugänglich. Diese alpha-Olefine können beispielsweise durch Kracken von Paraffinkohlenwasserstoffen nach geeigneten

809820/0359

5

2651925

Verfahren oder auf aluminochemischem Wege in guten Ausbeuten und hohen Konzentrationen erhalten werden. Neben Verbindungen einer bestimmten Kohlenstoffzahl kommen vorzugsweise aus mehreren Homologen bestehende Gemische in Frage. Die alpha-Olefine können nach einer Reihe von bekannten Methoden in die entsprechenden 1,2-Epoxide überführt werden, beispielsweise durch Anlagerung von unterchloriger Säure und anschließende Chlorwasserstoffabspaltung oder durch Epoxydation mit organischen Persäuren, wie Perameisensäure oder Peressigsäure.

Die 1,2-Epoxyalkane können bei Rückflußtemperatur und unter Normaldruck mit Methanol umgesetzt werden. Es hat sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, diese Reaktion im Autoklaven bei 120 bis 180°C, vorzugsweise 140 bis 160°C ablaufen zu lassen. Weiterhin ist es von Vorteil, Methanol in 1 bis 20-fachem, vorzugsweise 1 bis 12-fachem Überschuß einzusetzen. Als basische Katalysatoren sind die Hydroxide und vor allem die Alkoholate der Alkalimetalle, vorzugsweise des Natriums, zu nennen. Außerdem bevorzugt verwendeten Methylaten kann man die Alkoholate von ein- und mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen im Molekül einsetzen. Bei Verwendung von Methylaten kann der Katalysator in einfacher Weise durch Auflösen der entsprechenden Menge Alkalimetall in dem für die Reaktion vorgesehenen Methanol erhalten werden. Die Katalysatormenge beträgt etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gewichtsprozent Alkalimetall, bezogen auf das umzusetzende Epoxid. Aus dem resultierenden Reaktionsgemisch wird zunächst das überschüssige Methanol abdestilliert. Besonders reine Produkte werden erhalten, wenn man die zurückbleibenden 1-Methoxyalkanole-2 unter verminderter Druck destilliert.

Geeignete Sulfierungsmittel sind Oleum, Schwefeltrioxid, das vorzugsweise in gasförmiger, mit Luft oder einem

6

2651925

Inertgas auf einen Gehalt von 0,2 bis 8 Volumenprozent verdünnt angewandt wird, sowie insbesondere Chlorsulfonsäure. Die Sulfierung kann charakteristisch oder kontinuierlich durchgeführt werden, wobei Vorrichtungen, die nach dem Dünnschicht- oder Zerstäubungsprinzip arbeiten, besonders geeignet sind. Die Temperatur während der Sulfierung beträgt vorzugsweise 15 bis 30° C, wobei diese bei Anwendung von Chlorsulfonsäure im allgemeinen etwas niedriger gehalten werden kann als bei Anwendung von SO₃. Zur Abführung der Reaktionswärme kann das Reaktionsgefäß mit Kühlvorrichtungen ausgestattet sein. Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von Sulfierungsmittel zu Ätheralkohol 1,02 : 1 bis 1,15 : 1. Der Überschuß an SO₃ bzw. der bei der Umsetzung mit Chlorsulfonsäure im Reaktionsgut verbleibende Chlorwasserstoff wird zweckmäßigerweise nach Ende der Reaktion entfernt, indem man einen Luft- bzw. Inertgasstrom durch das Reaktionsgut leitet oder diese durch Anlegen eines Vakuums ent gast.

Die Neutralisation kann mit üblichen Alkalien, z.B. mit den Hydroxiden, Carbonaten und Bicarbonaten des Natriums oder Kaliums, mit Ammoniak oder organischen Aminen bzw. Ammoniumbasen erfolgen. Geeignete organische Neutralisierungsmittel sind z. B. Mono-, Di- oder Trialkanolamine, insbesondere Äthanolamine, ferner Guanidin, Morpholin und N-Methylmorpholin. Vor oder nach der Neutralisation können die Sulfierungsprodukte, sofern erforderlich, mit üblichen oxydativ oder reduktiv wirkenden Bleichmitteln gebleicht werden, beispielsweise mit Hypochloriten, Chloriten oder mit Wasserstoffperoxid.

2651925

Die erfindungsgemäßen 1-Methoxyalkylsulfate-2 zeichnen sich durch eine Reihe von Vorzügen aus. Sie besitzen ein hohes Reinigungsvermögen, insbesondere gegenüber Wolle und Synthesefasern, welches das vergleichbarer Substanzen übertrifft. Sie sind hautfreundlich und eignen sich daher hervorragend zur Herstellung von Spülmitteln für die manuelle Geschirrreinigung, Shampoos und Hautreinigungsmitteln. Hervorzuheben ist ferner die gute biologische Abbaufähigkeit und Unschädlichkeit gegenüber im Wasser lebenden Organismen.

Die beanspruchten 1-Methoxyalkylsulfate-2 können für sich allein, beispielsweise in flüssigen Zubereitungen, oder in Verbindung mit weiteren reinigend wirkenden Substanzen angewendet werden, insbesondere mit sog. Gerüstsubstanzen, welche die Kalkhärte des Wassers zu binden bzw. Metallionen komplex zu binden vermögen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist deshalb die Verwendung der Verbindungen der Formel I in Wasch- und Reinigungsmitteln mit einem Gehalt an Gerüstsubstanzen, welche die Kalkhärte des Wassers zu binden bzw. Metallionen komplex zu binden vermögen.

Wenn die Verbindungen der Formel I mit Gerüstsubstanzen verwendet werden, beträgt das Mischungsverhältnis zwischen Tensid und Gerüstsubstanz je nach Anwendungsbereich 5 : 95 bis 90 : 10.

Als Gerüstsubstanzen kommen beispielsweise die Karbonate und Silikate des Natriums und Kaliums in Frage, wobei in den Silikaten das Verhältnis SiO : Me₂O im Bereich von 1 : 1 bis 3,5 : 1 liegt. Geeignet sind ferner Alkalimetallpolymerphosphate, insbesondere Pentanatriumtriphasphat und Natriumsulfat. Die Polymerphosphate können ganz oder teilweise durch komplexierend wirkende Polycarbon säuren, Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren in Betracht kommen. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen mit wasserunlöslichen Alkalimetallalu-

809820/0358⁷ -

8

2651925

miniumsilikaten und Alkalimetallborsilikaten, die ein Calciumbindevermögen von mindestens 50 mg CaO/g Aktivsubstanz aufweisen, als Gerüstsubstanzen kombiniert werden.

Weitere geeignete, zusätzliche Mischungsbestandteile sind anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside sowie sonstige üblicherweise in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln enthaltene Wirkstoffe, z.B. Waschalkalien, bleichend wirkende Verbindungen sowie Stabilisatoren und/oder Aktivatoren für Bleichmittel, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, Biocide, Schauminhibitoren oder -stabilisatoren, Textilweichmacher sowie Farb- und Duftstoffe.

2651925

B e i s p i e l e

1. Herstellung der 1-Methoxyalkanole-2

Beispiel 1

In einem 2 l-Rundkolben wurde 1 g Natrium in 640 g (20 Mol) Methanol aufgelöst und 212 g (1 Mol) eines Gemisches aus 1,2-Epoxyalkanen der Kettenlängen C_{12} bis C_{14} (mittleres Molekulargewicht 212,1) zugegeben. Das Gemisch wurde 8 Stunden lang zum Rückflußkochen erhitzt. Danach wurde zunächst bei Normaldruck das überschüssige Methanol und dann im Vakuum das gewünschte Produkt abdestilliert. Bei $91 - 130^{\circ}\text{C}/1\text{ Torr}$ gingen 220 g 1-Methoxy-alkanol-2 (90 % d. Th.)

In analoger Arbeitsweise wurden aus 250 g (1 Mol) eines Gemisches aus 1,2-Epoxyalkanen der Kettenlängen C_{15} bis C_{18} und 320 g Methanol 228 g 1-Methoxyalkanole-2 (80 % d. Th.) mit $K_p 150 - 170^{\circ}\text{C}/1\text{ Torr}$ erhalten.

Beispiel 2

In einem 1 l-Autoklaven wurde 1 g Natrium jeweils in soviel Methanol aufgelöst, wie dem in Spalte 2 der Tabelle 1 angegebenen Molverhältnis entspricht. Nach Zugabe von jeweils 1 Mol 1,2-Epoxid wurde das Gemisch auf die in Spalte 3 angegebene Temperatur erhitzt, wobei sich der in Spalte 4 verzeichnete Druck einstellte. Das Gemisch wurde während der in Spalte 5 angegebenen Zeit auf der angegebenen Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch analog Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Siedeintervalle der Reaktionsprodukte sind in Spalte 6 der Tabelle 1, die Ausbeuten in Spalte 7 verzeichnet. Folgende Epoxide wurden als Ausgangsmaterial verwendet:

- 10 -

2651925

- A) 1,2-Epoxydodecan (Molekulargewicht⁺ 206)
- B) 1,2-Epoxytetradecan (Molekulargewicht⁺ 219)
- C) 1,2-Epoxyhexadecan (Molekulargewicht⁺ 286,4)
- D) 1,2-Epoxyalkane der Kettenlänge C₁₂ bis C₁₄;
mittleres Molekulargewicht⁺ 212,1
- E) 1,2-Epoxyalkane der Kettenlänge C₁₅ bis C₁₈;
mittleres Molekulargewicht⁺ 250,4
- F) 1,2-Epoxyalkane der Kettenlänge C₁₆ bis C₁₈;
mittleres Molekulargewicht⁺ 278.

+) berechnet nach der Epoxidzahl

(Tabelle 1)

- 10 -

809820 / 0359

11
2651925

Tabelle 1

Epoxid	Molverhältnis Epoxid : CH ₃ OH	Temp. (°C)	Druck atm.	Reaktions- zeit (h)	K _p (°C/1 Torr)	Ausbeute (% d. Th.)
A	1 : 5	150	13	1	109-110	93
B	1 : 10	130	8	1,5	156-158	95
C	1 : 5	150	13	1	160-161	92
D	1 : 10	150	13	1	91-130	90
E	1 : 10	100	4	2,25	150-170	81
E	1 : 10	125	7	1,30	150-170	81
E	1 : 10	175	19	0,88	150-170	79
F	1 : 20	150	13	1	155-172	85

12

2651925

2. Herstellung der 1-Methoxyalkanol-2-sulfateBeispiel 3

In 271,5 g (1 Mol) eines Gemisches aus 1-Methoxyalkanol-2 mit 15 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkankette (mittleres Molekulargewicht 271,5) wurde in einem 1 l-Rundkolben bei 22°C im Verlauf von 30 Minuten unter lebhaftem Rühren ein Luftstrom eingeleitet, der 3 Volumenprozent SO_3 enthielt. Nach Zufuhr von 88 g SO_3 (1,1 Mol) wurde noch 3 Minuten lang Luft eingebetet. Das hellgelbe, zähflüssige Produkt wurde unter kräftigem Rühren und Eiskühlung in eine Lösung von 42 g (1,05 Mol) NaOH in 200 ml Wasser eingegossen. Die auf einen pH-Wert von ca. 8 eingestellte Lösung wurde sprühgetrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Pulver war gelbstichig weiß und hatte einen Sulfiergrad von 92 %.

In analoger Weise wurden die aus den 1,2-Epoxyalkanen B, C und F nach Beispiel 2 hergestellten 1-Methoxyalkanole-2 (mittlere Molekulargewichte 255, 286 und 317) sulfiert. Die Sulfiergrade der Produkte hatten die Werte 95, 93 und 94.

Beispiel 4

271,5 g (1 Mol) eines Gemisches aus 1-Methoxyalkanol-2 mit 15 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkankette (mittleres Molekulargewicht 271,5) wurden in einem 1 l-Rundkolben bei einer Anfangstemperatur von 12°C im Verlauf von 10 Minuten unter lebhaftem Rühren mit 128 g (1,1 Mol) Chlorsulfonsäure versetzt. Dabei stieg die Temperatur in dem mit Eiswasser gekühlten Reaktionsgefäß kurzzeitig auf 21°C. Nach Abschluß der Reaktion wurde unter leb-

13

2651925

haftem Röhren 5 Minuten lang ein kräftiger Luftstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet, um den verbliebenen Chlorwasserstoff zu entfernen. Die Neutralisation mit 44 g (1,1 Mol) NaOH in 200 ml Wasser und die Aufarbeitung der resultierenden Lösung erfolgte wie in Beispiel 3 angegeben. Das Sprühprodukt war farblos bis schwach gelbstichig und wies einen Sulfiergrad von 96 % auf.

In analoger Weise wurde das nach Beispiel 1 hergestellte Produkt (Kettenlänge C_{12} bis C_{14} ; mittleres Molekulargewicht 240) sowie die aus den 1,2-Epoxyalkanen A und F nach Beispiel 2 hergestellten 1-Methoxyalkanole-2 (mittlere Molekulargewichte 222 und 317) mit Chlorsulfinsäure umgesetzt. Die erhaltenen Produkte wiesen Sulfiergrade von 91, 93 und 95 auf.

3. Anwendungstechnische Prüfung

Bei den nachstehend beschriebenen Waschversuchen wurden folgende Waschaktivsubstanzen eingesetzt:

- I. Natrium-1-methoxyhexadecanol-2-sulfat nach Beispiel 3.
- II. Ein Gemisch von Natrium-1-methoxyalkanol-2-sulfaten der Kettenlänge C_{15} bis C_{18} nach Beispiel 4.
- III. Ein Gemisch von Natrium-1-methoxyalkanol-2-sulfaten der Kettenlänge C_{16} bis C_{18} nach Beispiel 3.

14

2651925

IV. Ein Gemisch aus Natrium-Methoxyalkanolsulfaten mit linearen aliphatischen C_{15-18} -Kohlenwasserstoffresten (mittlere Kettenlänge 16,5), in denen die vicinalen Methoxy- und Sulfatgruppen statistisch über die Kohlenwasserstoffkette verteilt sind (Vergleichssubstanz gemäß DT-OS 1 910 765).

V. Ein Gemisch aus Natrium-Methoxyalkanolsulfaten mit linearen aliphatischen C_{11-14} -Kohlenwasserstoffresten (mittlere Kettenlänge 13,5), in denen die vicinalen Methoxy- und Sulfatgruppen statistisch über die Kohlenwasserstoffkette verteilt sind.

VI. Ein Natrium-Alkylglykoläthersulfat-Gemisch, hergestellt durch Umsetzung eines Gemisches aus C_{12-14} -Fettalkoholen mit 2 Mol Athylenoxid und anschließende Sulfatierung.

Bei den Produkten IV bis VI handelt es sich um Vergleichssubstanzen.

Zur Prüfung des Wollwaschvermögens wurden mit Staub und Hautfett angeschmutzte Wollsträngchen von 4 g Gewicht in einer Laboratoriumswaschmaschine (Launderometer) mit 200 ml Waschlauge bei geringerer mechanischer Bearbeitung des Waschgutes gewaschen. Die Waschflotte enthielt jeweils 1 g/l Waschaktivsubstanz und 3 g/l Natriumsulfat. Die Wasserhärte betrug 16°dH, die Waschtemperatur 30°C, das Gewichtsverhältnis von Wolle zur Waschflotte 1 : 50, die Waschdauer 15 Minuten. Anschließend wurden die Proben dreimal mit Leitungswasser gespült, getrocknet und die prozentuale Aufhellung (nicht angeschmutztes Material = 100 %, angeschmutztes Material = 0 %) auf photometrischem Wege bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

15

2651925

Tabelle 1

Waschaktivsubstanz	% Aufhellung
I	80
II	76
III	77
IV (Vergleich)	71
V (Vergleich)	0
IV (Vergleich)	68

In einer zweiten Versuchsreihe wurden Proben eines Mischgewebes, das zu gleichen Teilen aus ausgerüsteter Baumwolle und Polyesterfaser bestand und mit Staub und Hautfett angeschmutzt war, im Launderometer gewaschen. Als Waschmittel diente ein Gemisch aus 36,7 Gew.-% Waschaktivsubstanz und 63,3 Gew.-% Pentanatriumtriphosphat. Die Waschmittelkonzentration betrug 2,75 g/l, das Flottenverhältnis 1 : 30, die Wasserhärte 16°dH und die Waschtemperatur 60°C. Nach einer Waschzeit von 30 Minuten einschließlich Aufheizperiode wurden die Gewebeproben viermal mit Leitungswasser gespült, dann getrocknet. Die gegenüber einem Weißgradstandard (Magnesiumoxid) auf photometrischem Weg ermittelten Remissionswerte sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Waschaktivsubstanz	Weißwert
I	63
II	60
III	61
IV	52
V	44
VI	54

- 15 -

809820/0359

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:



BLACK BORDERS



IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS



LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.